

|  |   |
|--|---|
| <p>1999-602227/52 A23 BADI 1998.02.02<br/> BASF AG *DE 19804020-A1<br/> 1998.02.02 1998-1004020(+1998DE-1004020) (1999.08.05) C08G<br/> 69/00<br/> <b>Production of polyamide from amino-nitrile compounds</b><br/> <b>C1999-175394</b><br/> Addnl. Data: MOHRSCHLADT R</p>  | <p>A(5-F, 10-D)</p>   |
| <p><u>NOVELTY</u><br/> Aqueous monomer and oligomer extracts obtained in polyamide production by extraction of the polymer with water are used for the production of polyamides by direct reaction with amino-nitriles.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u><br/> INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (a) A process for the production of polyamides by reacting amino-nitriles with aqueous monomer and oligomer extracts obtained from the extraction of the polymer with water; (b) a process for the production of polyamides comprising (1) reacting amino-nitrile(s) with water or aqueous extracts as above at 90-400°C and 0.1-35 x 10<sup>6</sup> Pa, (2) further reaction at 150-400°C and a lower pressure, these conditions being selected to give a first gas phase and a first liquid or solid phase or a mixture of first liquid and first solid phase, and then separating the gas</p> | <p>phase, and (3) reacting the first liquid and/or solid phase with a gaseous or liquid phase containing water or aqueous extracts as above at 90-370°C and 0.1-30 x 10<sup>6</sup> Pa to give a product mixture.</p> <p><u>USE</u><br/> For the production of polyamides.</p> <p><u>ADVANTAGE</u><br/> Enables the reutilization of aqueous monomer and oligomer extracts in the production of polyamides from amino-nitriles by direct recycling without prior work-up, concentration or separation, and with no adverse effects on polymer properties.</p> <p><u>EXAMPLE</u><br/> A mixture of amino-capronitrile and water (mol ratio 1:2) was reacted at 261°C/90 bar in a tubular reactor and then at 253°C/30 bar in a separator (stage 2). The mixture was then passed through another tubular reactor (stage 3) at 261°C/33 bar, together with extract water (6-7 wt. % extract) in amounts of 10% (water) based on the mass flow DE 19804020-A+</p> |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

|  |  |
|--|--|
| <p>through stage (1) (300 g/hour), and finally subjected to post-condensation (stage 4) at 250°C/1.2 bar. The product showed a relative viscosity (1 wt.% in sulfuric acid) of 2.22 (2.21), a carboxyl end group content of 59 (66), an amino end group content of 51 (54) and an extract content (32 hours in water under reflux) of 10.10 (10.23) wt.%. Values in brackets were obtained if 10% water was added in stage (3) instead of extract water.</p> <p><b>TECHNOLOGY FOCUS</b></p> <p>Polymers - Preferred Process: The following stage (4) may be introduced instead of or in addition to stage (3): Post-condensation of the product mixture at 200-350°C and a pressure lower than that in stage (3), the conditions being selected to give a gas phase containing water and ammonia and a liquid and/or solid phase containing polyamide(s). The gaseous or liquid phase containing the aqueous medium used in stage (3) is added in amounts of 50-1500 ml water per kg first liquid and/or solid phase. Stages (1)-(3), or (1),(2) and (4), or (1)-(4) may be carried out continuously and at least one of the gas phases obtained may be recycled to at least one of the preceding stages.</p> <p>Inorganic Chemistry - Preferred Catalyst: Stage (1) and/or stage (3) may be carried out in presence of a solid-bed of metal oxide catalyst,</p> | <p>preferably titanium dioxide.</p> <p>Organic Chemistry - Preferred Monomers: Preferred starting materials are <math>\omega</math>-amino-alkyl-nitriles with a 4-12C alkylene group, or 8-13C aminoalkaryl-nitriles, especially a mixture of 50-99.99 wt.% 6-aminocapronitrile, 0.01-50 wt.% 4-10C aliphatic <math>\alpha,\omega</math>-dicarboxylic acid, 8-12C aromatic dicarboxylic acid and/or 5-8C cycloalkane-dicarboxylic acid, 0-50 wt.% 4-10C <math>\alpha,\omega</math>-diamine, 0-50 wt.% 2-12C <math>\alpha,\omega</math>-dinitrile, 0-50 wt.% 5-12C <math>\alpha,\omega</math>-amino-acid or corresponding lactam and 0-10 wt.% inorganic acid or salt.</p> <p>(13pp1712DwgNo.0/0)</p> |
|--|--|

|DE 19804020-A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C08G 69/04, 69/16, 69/18, 69/08</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/38907</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 5. August 1999 (05.08.99)  |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/00653<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Februar 1999 (02.02.99)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 04 020.2      2. Februar 1998 (02.02.98)      DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK-<br>TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen<br>(DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MOHR SCHLADT, Ralf<br>[DE/DE]; Sternallee 5, D-68723 Schwetzingen (DE).<br><b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost,<br>Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12,<br>D-68165 Mannheim (DE).                                    |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,<br>GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ,<br>PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent<br>(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches<br>Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,<br>IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i><br><i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i><br><i>eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES FROM AMINONITRILES<br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN AUS AMINONITRILEN<br><b>(57) Abstract</b><br><p>Aqueous monomer and oligomer extracts, which during the production of polyamides are obtained in the course of extraction of the polymerisate with water, are used for producing polyamides by direct reaction with aminonitriles.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Wässrige Monomer- und Oligomer-Extrakte, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen, werden zur Herstellung von Polyamiden durch direkte Umsetzung mit Aminonitrilen verwendet.</p> |           |   |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                             |    |                             |    |                        |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI | Slowenien              |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN | Senegal                |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |    | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |    |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |    |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |    |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |    |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |    |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |    |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |    |                        |

---

5                   **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN  
                    AUS AMINONITRILEN**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus  
10 Aminonitrilen und wäßrigen Medien bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen.

15

Die bei der Herstellung von Polyamiden durch Polymerisation von beispielsweise  $\alpha$ -Caprolactam entstehenden Polymere enthalten niedermolekulare Anteile, die aus Caprolactam und Oligomeren davon bestehen. In der Praxis werden diese niedermolekularen Anteile durch Extraktion mit heißem Wasser entfernt. Aus diesen  
20 Extraktionswässern (wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten) kann man den Caprolactam-Anteil zurückgewinnen, reinigen und gegebenenfalls wieder in die Polymerisation einführen. Es ist auch möglich, durch Zusatz von spaltenden Reagenzien die in den Extraktwässern enthaltenen Oligomere zu Caprolactam umzusetzen, dieses gleichfalls zu isolieren, zu reinigen und wieder zu verwenden.

25

In der DE-A-25 01 348 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus  $\alpha$ -Caprolactam beschrieben, wobei man nach der Polymerisation mit einem Lösungsmittel extrahiert. Der Monomere und Oligomere enthaltende Extrakt wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff aufkonzentriert, wobei die extraktberührenden Oberflächen in  
30 Werkstoffen ausgeführt sind, die sich unter den Bedingungen der Aufkonzentrierung inert verhalten. Das erhaltene Konzentrat wird ohne weitere Reinigung oder Auftrennung allein oder gemeinsam mit anderen polyamidbildenden Ausgangsstoffen polymerisiert.

In der US 3,459,640 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von gereinigtem Caprolactam aus Polycaproamid-Extraktionslösungen beschrieben. Dabei wird das rohe Caprolactam durch einen Wärmetauscher und anschließend in eine Trennvorrichtung geführt, in der gereinigtes Caprolactam unter vermindertem Druck  
5 abdestilliert wird. Das Caprolactam kann in die Umsetzung zurückgeführt werden.

In der US 5,077,381 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Amidmonomeren beschrieben, wobei nicht umgesetzte Amidmonomere und  
-oligomere extrahiert werden, im Extrakt durch Wärmebehandlung bei 220 bis 290°C  
10 der relative Anteil an Oligomeren vermindert wird und der extrahierte Teil des Reaktionsgemisches in die Umsetzung zurückgeführt wird.

In der EP-A-0 608 454 werden Polyamid-6-Abfälle oder oligomerenhaltige Polyamid-6-Abfälle oder oligomere Lactamrückstände durch Hydrolyse in einem Druckreaktor  
15 unter Beifügung von Wasser depolymerisiert und wieder aufbereitet.

Sämtliche der genannten Verfahren haben den Nachteil, das eine z. T. mehrstufige Aufarbeitung des Extraktwassers folgen muß, bevor der gesamte Extrakt oder Extraktbestandteile, insbesondere Caprolactam, zur erneuten Polymerisation eingesetzt  
20 werden können. Die Verfahren, die eine Abtrennung, Aufarbeitung und Recyclierung von Caprolactam vorschlagen, weisen zudem den Nachteil auf, daß die in den Extraktwässern enthaltenen Oligomere nicht aufgearbeitet werden, sondern entsorgt werden müssen. Des weiteren wird in den genannten Verfahren zur Wiederverwertung von Extraktwasser der Einsatz einer Verfahrensstufe zur hydrolytischen Polymerisation  
25 des Extraktwasserkonzentrats oder einer Mischung aus Extraktwasserbestandteilen und Caprolactam vorausgesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Recyclierung von Extraktwasser, d. h. wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten,  
30 die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen, bei dem die wäßrigen Extraktlösungen möglichst direkt ohne vorherige Aufarbeitung, Aufkonzentrierung oder Abtrennungsschritte bei der



Polymerisation eingesetzt werden können. Das Verfahren soll zudem die Nachteile der bekannten Verfahren vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen, zur Herstellung von Polyamiden durch direkte Umsetzung mit Aminonitrilen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen.

Dabei werden die wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakte ohne weitere Aufarbeitungsschritte in die Polymerisation zurückgeführt. Damit ist keine Aufkonzentrierung, Auftrennung oder Reinigung notwendig.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Wiederverwertung der wäßrigen Extrakte kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

20

Bevorzugt wird ein Reaktionsgemisch bestehend aus wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, Aminonitril und Wasser in einem mehrphasigen Herstellungsprozeß zu Polyamid umgesetzt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hängt vom Extraktgehalt des wäßrigen Extraktes ab. Erfindungsgemäß beträgt der Wassergehalt der Reaktionsmischung 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit einem wäßrigen Medium bei

einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

- 5 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem  
10 Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und
- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die ein wäßriges Medium enthält, bei einer Temperatur von  
15 90 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird, wobei in Stufe 1 und/oder 3 als wäßriges Medium wäßrige Monomer- und Oligomer-Extrakte, die bei der Herstellung von Polyamiden bei der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen, und sonst Wasser eingesetzt werden.

20

Dabei kann das Verfahren zusätzlich oder an Stelle der Stufe 3 die folgende Stufe umfassen:

- 25 (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

30

Somit können die wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakte in Stufe 1, Stufe 3 oder

in beide Stufen des Verfahrens zurückgeführt werden. Wird nicht mit dem wäßrigen Extrakt gearbeitet, so kann stattdessen Wasser zugesetzt werden.

Als Aminonitril können im Gemisch prinzipiell alle Aminonitrile, d.h. Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind  $\omega$ -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere  $\omega$ -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als  $\omega$ -Aminoalkylnitril setzt man weiter bevorzugt lineare  $\omega$ -Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylrest ( $-\text{CH}_2-$ ) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanohexan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyanoctan, 10-Amino-1-cyanononan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836,938, DE-A 848,654 oder US 5 151 543.

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, wie Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man Copolyamide oder verzweigte oder kettenverlängerte Polyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem 6-Aminocapronitril folgendes Gemisch ein:

30

50 bis 99,99, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril,  
0,01 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausge-

wählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ ,  $\omega$ -Dicarbonsäuren, aromatischen C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren,  
0 bis 50 bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% eines -Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines  $\alpha$ ,  $\omega$ -C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dinitrils sowie  
5 0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines  $\alpha$ ,  $\omega$ -C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,  
0 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,  
wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100 % beträgt.

10 Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ ,  $\omega$ -Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

15

Als  $\alpha$ ,  $\omega$ -Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, bevorzugt Hexamethyldiamin, einsetzen.

20

Des weiteren ist es auch möglich, Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, sogenanntes AH-Salz.

25 Als  $\alpha$ ,  $\omega$ -C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dinitril setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile, wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyannonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril, ein.

30 Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkylen- oder Arylen- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

Als  $\alpha, \omega$ -C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

5

Die Umsetzung in der ersten Stufe kann ohne Katalysator oder in Anwesenheit eines Metalloxid-Katalysators durchgeführt werden. Nachstehend sind die Umsetzungsbedingungen ohne Katalysator und mit Katalysator (in Klammern) angegeben.

10

Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe (Stufe 1) ein Aminonitril mit Wasser, bei einer Temperatur von ungefähr 100 (90) bis ungefähr 400 (400)°C, vorzugsweise ungefähr 200 (180) bis ungefähr 350 (310)°C und insbesondere bei ungefähr 240 (220) bis ungefähr 290 (270)°C erhitzt, wobei ein Druck von ungefähr 0,1 bis ungefähr 35  
15 (15) x 10<sup>6</sup> Pa, vorzugsweise ungefähr 1 (1) bis ungefähr 15 (10) x 10<sup>6</sup> Pa und insbesondere ungefähr 4 (4) bis ungefähr 11 (9) x 10<sup>6</sup> Pa eingestellt wird. Dabei können in dieser Stufe Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase und ein Gemisch aus flüssiger oder fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden. Vorzugsweise soll das Reaktionsgemisch  
20 flüssig vorliegen.

Erfindungsgemäß setzt man Wasser oder Extrakt in einem Molverhältnis von Aminoalkylnitril zu Wasser im Bereich von 1:1 bis 1:30 (1:10), besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:10 (1:8), ganz besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:8 (1:6), ein, wobei der Einsatz  
25 von Wasser oder Extrakt im Überschuß, bezogen auf das eingesetzte Aminoalkylnitril, bevorzugt ist.

Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Umsetzungsgemisch, während die gasförmige Phase  
30 abgetrennt wird. Dabei kann im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch

kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen. Selbstverständlich können Druck und Temperatur auch so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-fest oder -flüssig vorliegt.

5 Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder nicht-gerührten Abscheidekesseln oder Kesselkaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z.B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, die eine vergrößerte Phasengrenzfläche garantieren. Gegebenenfalls ist ein Umpumpen  
10 der Reaktionsmischung bzw. der Einsatz eines Schlaufenreaktors notwendig, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Des weiteren kann die Abtrennung der Gasphase durch die Zugabe von Wasserdampf oder Inertgas in die flüssige Phase gefördert werden.

15 Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt  
20 werden.

In Stufe 1 können Rührkessel, Strömungsrohre oder Kesselkaskaden eingesetzt werden. Bei einer zweiphasigen Fahrweise wird der Einsatz von Kesseln oder einer Reaktionskolonne bevorzugt, während bei einer einphasig-flüssigen Fahrweise als  
25 bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, versehen mit Füllkörpern, einzusetzen ist. Der Einsatz eines Rohrbündelreaktors, wahlweise mit Füllkörpern ausgerüstet, in der ersten Verfahrensstufe ist ebenfalls möglich und insbesondere bei einer zweiphasigen Fahrweise vorteilhaft, um den Wärmeaustausch zu verbessern und die axiale Rückvermischung der Reaktanden weiter zu verringern.

30

Als Füllkörper können z.B. Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente verwendet werden, um eine schmale Verweilzeitverteilung zu gewährleisten und um die Rückver-

mischung zu begrenzen.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Reaktor der ersten Stufe von oben nach unten durchströmt, wobei dieser wiederum bevorzugt mit Füllkörpern versehen ist, die eine axiale Rückvermischung der Reaktanden einschränken. Hierdurch erreicht das im Reaktor freiwerdende Ammoniak-Gas, welches vorwiegend direkt nach dem Eintritt in den Reaktor entsteht, auf kürzestem Weg die Gasphase am Kopf des Reaktors. Die Störung des Strömungsprofils im weiteren Verlauf des Reaktors durch aufsteigende Gasblasen bzw. Konvektion ist deshalb gering.

10

Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden gewählt.

15

Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

20

Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Aminonitril/Wasser-Gemisch kontinuierlich mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt, und das so erhitzte Gemisch in ein auf die gleiche Temperatur temperiertes Reaktionsgefäß, vorzugsweise ein Rohr, das ggf. Einbauten wie Sulzer-Mischelemente enthalten kann, um Rückvermischungen zu vermeiden, eingeführt. Selbstverständlich können das Aminonitril und das Wasser auch getrennt voneinander aufgeheizt werden.

30

in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphoriger Säure und hypophosphoriger Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen und Ammoniumsalzen wie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von  $\omega$ -Aminonitril zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,01:1 bis 0,1:1 wählt.

Des weiteren ist es vorteilhaft, auch bekannte Metalloxide, wie Titandioxide, Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, etc, bevorzugt einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta- Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator zur heterogenen Katalyse in den einzelnen Verfahrensstufen einzusetzen, um den Umsatz, insbesondere der Nitrilgruppen zu fördern. Bevorzugt werden Titandioxide, insbesondere Titandioxide aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, eingesetzt. Für reine Ausgangsprodukte (Aminonitril) wird vorzugsweise ein Titandioxid mit hohem Gehalt an Anatas-Struktur eingesetzt. Bevorzugte Titanoxide bestehen zu 70 bis 100 Gew.-% aus Anatas und zu 0 bis 30 Gew.-% aus Rutil. Der Katalysator weist vorzugsweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 5 ml/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 ml/g auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06  $\mu\text{m}$ . Wird mit hochviskosen Produkten gearbeitet, sollte er mittlere Porendurchmesser groß gewählt werden. Die Schneidhärte ist vorzugsweise größer 20 N, besonders bevorzugt > 25 N. Die BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise mehr als 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt mehr als 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche sollte das Schüttvolumen entsprechend höher gewählt werden, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen folgende Eigenschaften auf: 100 % Anatas; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,02  $\mu\text{m}$  mittlerer Porendurchmesser; 32 N Schneidhärte; 116  $\text{m}^2/\text{g}$  BET-Oberfläche oder 84 Gew.-% Anatas; 16 Gew.-% Rutil; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,03  $\mu\text{m}$  mittlerer Porendurchmesser; 26 N Schneidhärte; 46  $\text{m}^2/\text{g}$  BET-Oberfläche. Die Katalysatoren können dabei aus handelsüblichen Pulvern, wie sie beispielsweise von Degussa, Finti



können dabei aus handelsüblichen Pulvern, wie sie beispielsweise von Degussa, Finti oder Kemira angeboten werden, hergestellt werden. Beim Einsatz eines Anteils an Wolframoxid werden bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt. Die Konfektionierung der Katalysatoren kann wie in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben erfolgen. Die Metalloxide können in jeder beliebigen geeigneten Form gesetzt werden. Vorzugsweise werden sie in Form von Granulaten, Strängen oder Formkörpern eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Granulate mit einem Durchmesser von 1 bis 10 mm und einer Länge von 1 bis 50 mm. Die Granulate können allein oder in Kombination mit metallischen Füllkörpern wie Raschig-Ringen eingesetzt werden. Dabei kann ein Gemisch aus Granulaten und metallischen Formkörpern vorliegen, oder es kann eine Schichtfolge von Metalloxid und metallischem Formkörper vorliegen. Dabei werden die oben genannten Metalloxide nicht in Stufe 4 eingesetzt, können jedoch in Stufen 1 bis 3, vorzugsweise 1 und 3 eingesetzt werden, wobei der Einsatz in Stufe 1 besonders bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 150 (200) bis ungefähr 400 (350)°C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 200 (210) bis ungefähr 330 (300)°C und insbesondere im Bereich von ungefähr 230 (230) bis ungefähr 290 (270)°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr  $0,5 \times 10^6$  Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr  $45 \times 10^6$  Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr  $15 \times 10^6$  Pa und insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr  $6 \times 10^6$  Pa liegt.

Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mit-  
5 abgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße nicht umgesetztes Aminonitril, können in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig oder teilweise zurückgeführt werden.

Die Verweilzeit des Umsetzungsgemisch in Stufe 2 unterliegt keinerlei  
10 Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 30 Minuten bis ungefähr 3 Stunden.

Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält ggf. Füllkörper, wie Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des  
15 Umsetzungsgemischs in die Gasphase ermöglichen.

In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die ein wäßriges Medium enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf oder Extrakt,  
20 versetzt. Vorzugsweise geschieht dies kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser oder Extrakt (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Bereich von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 ml, weiter bevorzugt ungefähr 100 bis ungefähr 500 ml, jeweils bezogen auf 1 kg der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase. Durch diesen Wasser- oder Extraktzusatz  
25 werden in erster Linie die in der Stufe 2 verursachten Wasserverluste kompensiert und die Hydrolyse von Säureamidgruppen im Reaktionsgemisch gefördert. Daraus resultiert als weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das Gemisch der Ausgangsprodukte, wie es in Stufe 1 eingesetzt wird, lediglich mit einem kleinen Wasserüberschuß eingesetzt werden kann.

30

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung können in der 3. Stufe wäßrige Extrakte mit höherem Extraktgehalt von bis zu 85% eingesetzt werden. In diesem Fall

Verfahrensstufe so zu wählen, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig vorliegt, so daß die Bildung von organischen und anorganischen Abscheidungen bzw. Belägen an den Reaktorwänden und -füllkörpern vermieden wird. Gewünschtenfalls kann dem hochkonzentrierten wäßrigen Extrakt vor der Zuführung in die 3. Stufe Caprolactam  
5 zugesetzt werden, wodurch die Löslichkeit von Caprolactam-Oligomeren verbessert und die Ausscheidung von Oligomeren und somit die Verstopfung von Anlagenteilen verhindert wird.

Vorzugsweise wird die Wasser oder wäßrige Extrakte enthaltende gasförmige oder  
10 flüssige Phase vor der Einleitung in Stufe 3 in einem Wärmetauscher vorgeheizt und anschließend mit der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase vermischt. Dabei können ggf. Mischelemente im Reaktor eingesetzt werden, die die Durchmischung der Komponenten fördern.

15 Stufe 3 kann bei einer Temperatur von 150 bis 370 °C und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10<sup>6</sup> Pa betrieben werden. Beim Vorliegen einer Katalysatorschüttung können die für Stufe 1 geltenden Bedingungen angewendet werden.

Dabei können Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das  
20 Reaktionsgemisch einphasig-flüssig oder einphasig-fest vorliegt. In einer anderen Ausführungsform werden Druck und Temperatur so gewählt, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase sowie eine gasförmige Phase erhalten werden. Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Produktgemisch, während  
25 die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei kann im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen.

30

Bei einer vorgewählten Temperatur kann der Druck so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der

Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

5

Die in dieser Stufe einsetzbaren Apparaturen/Reaktoren können mit denen der Stufe 1, wie oben diskutiert, identisch sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei der zweiphasigen Fahrweise der  
10 Reaktor der ersten Stufe von oben nach unten durchströmt, wobei dieser wiederum bevorzugt mit Katalysator und/oder Füllkörpern versehen ist, die eine axiale Rückvermischung der Reaktanden einschränken. Hierdurch erreicht das im Reaktor freiwerdende Ammoniak-Gas, welches vorwiegend direkt nach dem Eintritt in den Reaktor entsteht, auf kürzestem Weg die Gasphase am Kopf des Reaktors. Die Störung  
15 des Strömungsprofils im weiteren Verlauf des Reaktors durch aufsteigende Gasblasen bzw. Konvektion ist deshalb gering.

Die Verweilzeit in dieser Stufe unterliegt ebenfalls keinen Beschränkungen, aus wirtschaftlichen Gründen wählt man sie jedoch im allgemeinen im Bereich zwischen  
20 ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 1 bis ungefähr 8 Stunden, besonders bevorzugt ungefähr 1 bis 6 Stunden.

Das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch kann dann, wie weiter unten beschrieben, weiterverarbeitet werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produktgemisch der Stufe 3 in einer vierten Stufe einer Nachkondensation bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 350°C, vorzugsweise einer Temperatur von ungefähr 220 bis 300°C und insbesondere ungefähr 250 bis 270°C unterworfen. Stufe 4 wird bei einem Druck  
30 durchgeführt, der unterhalb des Drucks der Stufe 3 liegt, und vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 5 bis  $1000 \times 10^3$  Pa, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr

$300 \times 10^3$  Pa liegt. Im Rahmen dieser Stufe werden Temperatur und Druck so gewählt, daß eine zweite Gasphase und eine zweite flüssige oder feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die das Polyamid enthalten, erhalten werden.

5

Vorzugsweise wird die Nachkondensation gemäß Stufe 4 so durchgeführt, daß die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids einen Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 einnimmt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben.

Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in Stufe 4 richtet sich insbesondere nach der  
15 gewünschten relativen Viskosität, der Temperatur, dem Druck und der in Stufe 3 zugesetzten Wassermenge.

Wird die Stufe 3 einphasig betrieben, so können in der Produktleitung zwischen der Stufe 3 und der Stufe 4 ggf. Füllkörper, bestehend z.B. aus Raschig-Ringen oder  
20 Sulzer-Mischelementen, eingesetzt werden, welche eine kontrollierte Entspannung des Reaktionsgemischs in der Gasphase ermöglichen.

In einer weiteren Ausführungsform kann erfindungsgemäß auf Stufe 3 verzichtet werden und zur Herstellung des Polyamids die Stufen (1), (2) und (4) ausgeführt  
25 werden.

Vorzugsweise wird diese Variante - ohne Katalysator - wie folgt durchgeführt:

In Stufe 1 wird mindestens ein Aminoalkylnitril mit einem Überschuß an Wasser  
30 und/oder Extraktwasser auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 250 bis ungefähr 350 °C und einem Druck von ungefähr 4 bis  $30 \times 10^6$  Pa erhitzt, wobei man Druck und Temperatur so aufeinander abstimmt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig

vorliegt, und wobei der Umsatz an Nitrilgruppen nicht kleiner als 95 mol-%, bezogen auf die Mol-Zahl an eingesetztem Aminoalkylnitril, ist, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird.

5 Das Umsetzungsgemisch wird in Stufe 2 bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 300 °C und einem Druck im Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr  $7 \times 10^6$  Pa behandelt, wobei der Druck in der zweiten Stufe mindestens  $0,5 \times 10^6$  Pa niedriger ist als in Stufe 1. Gleichzeitig wird die entstandene erste Gasphase von der ersten flüssigen Phase abgetrennt.

10

Die in Stufe 2 erhaltene erste flüssige Phase wird in Stufe 3 bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis 300 °C und einem Druck im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr  $300 \times 10^3$  Pa behandelt, wobei die dabei entstehende zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase von der zweiten flüssigen Phase abgetrennt wird.

15 Innerhalb dieser Stufe wird die relative Viskosität (gemessen wie oben definiert) des erhaltenen Polyamids auf einen gewünschten Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 durch Wahl der Temperatur und der Verweilzeit eingestellt.

Anschließend wird die so erhaltene zweite flüssige Phase nach üblichen Methoden  
20 ausgetragen und, falls dies erwünscht ist, aufgearbeitet.

Beim Einsatz von Metalloxid-Katalysatoren können die vorstehend beschriebenen niedrigeren Temperaturen und Drücke angewendet werden.

25 Die oben beschriebenen Verfahren, d.h. die erfindungsgemäße Abfolge der Stufen (1) bis (3) oder (1), (2) und (4) oder (1) bis (4) kann entweder diskontinuierlich, d.h. in einem Reaktor zeitlich nacheinander, oder kontinuierlich, d.h. in aufeinanderfolgenden Reaktoren zur gleichen Zeit, durchgeführt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, einen Teil der Stufen, beispielsweise Stufen (1) und (2) kontinuierlich und die  
30 restliche(n) Stufe(n) diskontinuierlich auszuführen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann

mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt werden.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten wird, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

Ferner kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beidem durchführen. Dazu werden dem Fachmann bekannte Substanzen zur Verzweigung bzw. Kettenverlängerung von Polymeren in den einzelnen Stufen zugesetzt. Vorzugsweise werden diese Substanzen in Stufe 3 oder 4 zugesetzt.

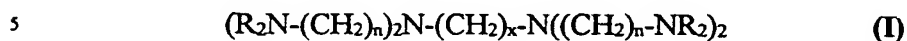
Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Verzweiger bzw. Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind beschrieben in der EP-A-0 345 648. Die mindestens trifunktionellen Amine weisen mindestens drei Aminogruppen auf, die zur Umsetzung mit Carbonsäuregruppen fähig sind. Sie weisen vorzugsweise keine Carbonsäuregruppen auf. Die mindestens trifunktionellen Carbonsäuren weisen mindestens drei zur Umsetzung mit Aminen befähigte Carbonsäuregruppen auf, die beispielsweise auch in Form ihrer Derivate, wie Ester, vorliegen können. Die Carbonsäuren weisen vorzugsweise keine zur Reaktion mit Carbonsäuregruppen befähigten Aminogruppen auf. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Trimesinsäure, trimerisierte Fettsäuren, die beispielsweise aus Ölsäure hergestellt sein können und 50 bis 60 C-Atome aufweisen können, Naphthalinpolycarbonsäuren, wie Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonsäure. Vorzugsweise sind die Carbonsäuren definierte organische Verbindungen und keine polymeren Verbindungen.

30

Amine mit mindestens 3 Aminogruppen sind beispielsweise Nitrilotrialkylamin, insbesondere Nitrilotriethanamin, Dialkylentriamine, insbesondere Diethylentriamin,

Trialkylentetramine und Tetraalkylenpentamine, wobei die Alkylreste vorzugsweise Ethylenreste sind. Weiterhin können als Amine Dendrimere verwendet werden. Vorzugsweise weisen die Dendrimere die allgemeine Formel I auf



in der

R H oder  $-(CH_2)_n-NR^1_2$  mit

10

$R^1$  H oder  $-(CH_2)_n-NR^2_2$  mit

$R^2$  H oder  $-(CH_2)_n-NR^3_2$  mit

$R^3$  H oder  $-(CH_2)_n-NH_2$  ist,

15

n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

20 Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, insbesondere 3 und x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, insbesondere 2 auf. Die Reste R können auch unabhängig voneinander die angegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom oder ein Rest  $-(CH_2)_n-NH_2$ .

25 Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäuregruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. Bevorzugte Carbonsäuren sind solche mit aromatischen und/oder heterocyclischen Kernen. Beispiele sind Benzyl-, Naphthyl-, Anthracen-, Biphenyl-, Triphenylreste oder Heterocyclen wie Pyridin, Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phenanthren, Porphyrin, Phthalocyanin, Naphthalocyanin. Bevorzugt sind 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure-Phthalocyanin, 30 Naphthalocyanin, 3,5,5',5'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, 3,5,3'5'-Bipyridyltetracarbonsäure, 3,5,3'5'-



Benzophenontetracarbonsäure, 1,3,6,8-Akridintetracarbonsäure, besonders bevorzugt 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure. Derartige Verbindungen sind technisch erhältlich oder können nach dem in der DE-A-43 12 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Bei der Verwendung von ortho-  
5 substituierten aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise eine Imidbildung durch Wahl geeigneter Umsetzungstemperaturen verhindert.

Diese Substanzen sind mindestens trifunktionell, vorzugsweise mindestens tetrafunktionell. Dabei kann die Anzahl der funktionellen Gruppen 3 bis 16, vorzugsweise 4 bis 10,  
10 besonders bevorzugt 4 bis 8 betragen. Es werden in den erfindungsgemäßen Verfahren entweder mindestens trifunktionelle Amine oder mindestens trifunktionelle Carbonsäuren eingesetzt, jedoch keine Gemische aus entsprechenden Aminen oder Carbonsäuren. Geringe Mengen an mindestens trifunktionellen Aminen können jedoch in den trifunktionellen Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

15

Die Substanzen liegen in der Menge von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid, vorzugsweise 1 bis 35, besonders bevorzugt 1 bis 20  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid vor. Vorzugsweise sind die Substanzen in einer Menge von 3 bis 150, besonders bevorzugt 5 bis 100, insbesondere 10 bis 70  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid an Äquivalenten enthalten. Die Äquivalente beziehen sich  
20 dabei auf die Anzahl der funktionellen Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine dienen als Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen 2 Carbonsäuregruppen auf, die mit Aminogruppen umgesetzt werden können, oder 2 Aminogruppen, die mit Carbonsäuren umgesetzt werden  
25 können. Die difunktionellen Carbonsäuren oder Amine enthalten außer den Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen, die mit Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen reagieren können. Vorzugsweise enthalten sie keine weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele geeigneter difunktioneller Amine sind solche, die mit difunktionellen Carbonsäuren Salze bilden. Sie können linear  
30 aliphatisch sein, wie  $\text{C}_{1-14}$ -Alkylendiamin, vorzugsweise  $\text{C}_{2-6}$ -Alkylendiamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Dicycycan, Laromin. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls

verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethylhexamethyldiamin, hergestellt von der Hüls AG). Zudem können die Diamine aromatisch-aliphatisch sein, beispielsweise kann n-Xylyldiamin verwendet werden. Die gesamten Amine können jeweils durch C<sub>1-12</sub>-, vorzugsweise C<sub>1-14</sub>-Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C<sub>4-20</sub>-Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, 10 Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, wie auch dimerisierte Fettsäuren.

Die difunktionellen Grundbausteine (c) werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µm/g Polyamid eingesetzt.

15

Erfindungsgemäß trägt man das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch oder die zweite flüssige oder zweite feste Phase oder das Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase (aus Stufe 4), die das Polyamid enthalten, vorzugsweise eine Polymer-schmelze, nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem 20 Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der DE-A 43 21 683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z.3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an cyclischem Dimer im 25 erfindungsgemäß erhaltenen Polyamid-6 an cyclischem Dimer weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 284 968) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie 30 cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

Dem Ausgangsgemisch und dem Reaktionsgemisch können in allen Stufen Kettenregler, wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren, und Katalysatoren, wie sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen, in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten polyamidbildenden Monomeren und Aminonitrilen, zugesetzt werden. Geeignete Kettenregler sind zum Beispiel Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin.

Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren werden in der Regel vor dem Granulieren, bevorzugt in der zweiten, dritten und vierten Stufe der Reaktionsmischung zugeführt. Besonders bevorzugt sind Füll- und Zusatzstoffe dann einzusetzen, wenn die Reaktions- bzw. Polymermischung im weiteren Verfahrensablauf nicht mehr in Gegenwart von Festbettkatalysatoren umgesetzt wird. Als Zusatzstoffe können die Zusammensetzungen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eines oder mehrerer schlagzähmodifizierender Kautschuke enthalten.

Es können z.B. übliche Schlagzähmodifizier verwendet werden, die für Polyamide und/oder Polyarylenether geeignet sind.

20

Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glastemperatur von weniger als  $-10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von weniger als  $-30^{\circ}\text{C}$  aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- und Oxazolingruppen.

Als Kautschuke, die die Zähigkeit der Blends erhöhen, seien z.B. folgende genannt:

30

EP- bzw. EPDM-Kautschuke, die mit den obigen funktionellen Gruppen gepfropft wurden. Geeignete Pfropfreagentien sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid,

Itaconsäure, Acrylsäure, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Diese Monomere können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstartes wie Cumolhydroperoxid auf das Polymere aufgepropft werden.

Die unter den Polymeren A beschriebenen Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen, darunter insbesondere die Ethylencopolymere können anstelle als Polymere A auch als Kautschuke eingesetzt und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als solche beigemischt werden.

Als weitere Gruppe von geeigneten Elastomeren sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glas-  
temperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glas-  
temperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit  $\alpha$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten

Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

5 Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Hamstoff-, Lactam- oder  
10 Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tert-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen  
15 Gruppen beträgt im allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt im allgemeinen 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

20 Derartige Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 208 187 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte  
25 Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglykolen und kurzketttige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US 3,651,014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel®  
30 (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt

werden.

Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

10 Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, 15 Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

20

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- 25 oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente 30 und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

5 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden  
10 enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen,  
15 vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%  
20 eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen  
25 Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

## Beispiele

### Katalysatorherstellung

#### 5 **Katalysator 1 Beta-Zeolith-Pulver**

Als Katalysator wurde ein Beta-Zeolith von Uetikon (Zeokat-Beta) mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:  $\text{SiO}_2=91\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=7.8\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=0.5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}=0.7\%$ , BET-Oberfläche =  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porengröße in  $\text{\AA} = 7.6 \times 6.7; 5.5 \times 5.5$ , Teilchengröße 10  $0.2-0.5 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### **Katalysator 2 Beta-Zeolith-Stränge**

15 220 g  $\beta$ -Zeolith aus dem Beispiel 1 wurden mit 5 % Walocel® und 230 g Wasser 45 Minuten lang im Knetter verdichtet. Anschließend wurde die Masse mit 70 bar Preßdruck zu 2 mm Strängen verformt. Diese wurden bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und bei  $500^\circ\text{C}$  16 h lang calciniert.

20 195 g dieser Stränge wurden mit 3 Liter 20%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung bei  $80^\circ\text{C}$  2 h lang ausgetauscht und anschließend mit 10 l Wasser gewaschen. Anschließend wurde ein zweiter Austausch mit ebenfalls 3 l 20%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung bei  $80^\circ\text{C}$  / 2 h vorgenommen und das Produkt Cl-frei gewaschen. Nach dem Trocknen bei  $110^\circ\text{C}$  wurde 5 h lang bei  $500^\circ\text{C}$  calciniert.

25

#### **Katalysator 3 Schichtsilikat Typ K10®**

K10® ist ein säurebehandelter Montmorillonit von Süd-Chemie. Er hat eine BET-Oberfläche von  $180-220 \text{ m}^2/\text{g}$  und ein Ionenaustauschäquivalent von 40-50 mVal/100 30 g.

#### **Katalysatoren 4 und 5 $\text{TiO}_2$ -Stränge aus 100% bzw. 84% Anatas**



Die Herstellung folgt der Beschreibung in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997; Seite 98ff. Die in der vorstehenden Beschreibung als besonders bevorzugt beschriebenen  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen wurden mit Wasser, Silica-Sol und Glycerin vermischt, extrudiert und bei  $550^\circ\text{C}$  calciniert.

### Katalysator 6 Titandioxid-Wolframoxid-Katalysator

10 Der verwendete Katalysator wurde durch inniges Vermischen des handelsüblichen Titandioxids VKR 611 (von Sachtleben) mit Wolframoxid und anschließende Versträngung gemäß Beispiel 2 oder 4 erhalten.

Er besitzt folgende Spezifikation: 20 Gew.-%  $\text{WO}_3$ , 80 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ ; BET-Oberfläche  
15 =  $73 \text{ m}^2/\text{g}$ , Gesamtsäurezahl ( $\text{pK}_s=6,8$ ) =  $0,56 \text{ mmol/g}$ ; Gesamtsäurezahl ( $\text{pK}_s=-3$ ) =  $0,035 \text{ mmol/g}$ .

Die sogenannte relative Viskosität (RV) als Maß für den Molekulargewichtsaufbau und Polymerisationsgrad wird in 1 Gew.-%iger Lösung bei extrahiertem Material und in 1.1  
20 Gew.-%iger Lösung bei unextrahiertem Polymer in 96%iger Schwefelsäure bei  $25^\circ\text{C}$  mittels Viskometer nach Ubbelohde bestimmt. Unextrahierte Polymere werden vor der Analyse 20 Stunden im Vakuum getrocknet.

Die Bestimmung des Amino- und Carboxylendgruppengehalts (AEG bzw. CEG)  
25 erfolgt am extrahierten Polycaprolactam und wird als acidmetrische Titration durchgeführt. Die Aminogruppen werden in Phenol/Methanol 70:30 (Gew.-Teile) als Lösungsmittel mit Perchlorsäure titriert.

Zur Extraktion werden 100 Gew.-Teile Polycaprolactam mit 400 Gew.-Teilen  
30 vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  für eine Dauer von 32 Stunden unter Rückfluß gerührt bzw. extrahiert und nach Entfernen des Wassers milde, das heißt ohne Nachkondensation, bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  für eine Zeitdauer von

20 Stunden im Vakuum getrocknet. Der Extraktgehalt (ExG) wird bezogen auf das Polycaprolactam angegeben.

### Beispiele 1, 2, V1, V2

5

Das Edukt-Gemisch, bestehend aus Aminocapronitril (Reinheit 99%) und Wasser oder Extraktwasser mit einem molaren Mischungsverhältnis (bezogen auf H<sub>2</sub>O im Extraktwasser) von 1:6, wird durch einen Rohrreaktor (Länge 1000 mm; Innendurchmesser 36 mm) gepumpt, der gegebenenfalls TiO<sub>2</sub>-Stränge (Katalysator 4: 10 Durchmesser 4 mm, Länge 5 - 10 mm) als Füllkörper enthält. Der Extraktgehalt des eingesetzten Extraktwassers beträgt in sämtlichen Versuchen zwischen 6 und 7 Gew.-%.

Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einen Abscheidekessel (Volumen 2 l) auf 15 einen Druck zwischen 30 und 60 bar entspannt. Eine Zahnrادpumpe überführt das Reaktionsgemisch aus der zweiten Verfahrensstufe in einen weiteren Rohrreaktor (Länge 1000 mm; Innendurchmesser 36 mm) der dritten Verfahrensstufe, der Raschig-Ringe (6 mm Länge und 6 mm Durchmesser) als Füllkörper enthält. Dem Reaktionsgemisch wird am Eingang der Stufe 3 kontinuierlich Wasser oder 20 Extraktwasser mit einem Volumenstrom von 0, 50 oder 100 ml/h zugesetzt. Das Reaktionsgemisch aus der dritten Stufe wird dann in eine vierte Stufe zur Nachkondensation überführt.

Die zu den Beispielversuchen korrespondierenden Verfahrensparameter sind in Tabelle 25 1 aufgelistet. Die tabellierten Beispiele verdeutlichen, daß der Einsatz des Extraktwassers im Eduktgemisch und in der dritten Verfahrensstufe die Viskosität des Polycaprolactams, dargestellt in Tabelle 2, nicht beeinflusst und die Produkteigenschaften nicht beeinträchtigt.

**Tabelle 1: Verfahrensparameter der Beispiele 1, 2, V1, V2**

| Beispiele | ACN:H <sub>2</sub> O<br>ACN:EW <sup>1</sup> | Stufe 1 |                   |       | Stufe 2 |       |                                  | Stufe 3 |       |        | Stufe 4 |     | DS <sup>6</sup><br>[g/h] |
|-----------|---|---------|-------------------|-------|---------|-------|----------------------------------|---------|-------|--------|---------|-----|--------------------------|
|           |   | P[bar]  | Kat. <sup>2</sup> | T[°C] | P[bar]  | T[°C] | H <sub>2</sub> O,EW <sup>3</sup> | P[bar]  | T[°C] | P[bar] | T[°C]   |     |                          |
|           |   |         |                   |       |         |       |                                  |         |       |        |         |     |                          |
| V1        | ACN <sup>4</sup> :H <sub>2</sub> O=1:2      | 90      | -                 | 261   | 30      | 253   | 10% H <sub>2</sub> O             | 33      | 261   | 1.2    | 250     | 300 |                          |
| 1         | ACN <sup>4</sup> :H <sub>2</sub> O=1:2      | 90      | -                 | 261   | 30      | 253   | 10%EW                            | 33      | 261   | 1.2    | 250     | 300 |                          |
| V2        | ACN <sup>5</sup> :H <sub>2</sub> O=1:6      | 55      | +                 | 250   | 30      | 250   | 18% H <sub>2</sub> O             | 40      | 240   | 1.5    | 253     | 600 |                          |
| 2.1       | ACN <sup>5</sup> :EW=1:6                    | 55      | +                 | 250   | 30      | 250   | 18% H <sub>2</sub> O             | 40      | 240   | 1.5    | 253     | 600 |                          |
| 2.2       | ACN <sup>5</sup> :EW=1:6                    | 55      | +                 | 250   | 30      | 250   | 8% EW                            | 40      | 240   | 1.5    | 253     | 600 |                          |
| 2.3       | ACN <sup>5</sup> :EW=1:6                    | 55      | +                 | 250   | 30      | 250   | 17% EW                           | 40      | 240   | 1.5    | 253     | 600 |                          |

<sup>1</sup>EW: Extraktwasser; gemeint ist das molare Verhältnis von ACN zu Extraktwasser.

<sup>2</sup>[+]: Katalysator: TiO<sub>2</sub>-Granulat. [-]: Katalysatorfreie Verfahrensstufe.

<sup>3</sup>Gemeint ist die zusätzlich in die dritte Stufe zugeführte Wassermenge, bezogen auf den Massestrom durch die erste Stufe.

<sup>4</sup>Reinheit der eingesetzten ACN-Charge: < 99,5%

<sup>5</sup>Reinheit der eingesetzten ACN-Charge: < 99,0%

<sup>6</sup>DS: Massestrom in g/h durch die erste Stufe

<sup>7</sup>Die Standhöhe in den Abscheidern der 2. und 4. Stufe betrug 50% bei allen Experimenten

**Tabelle 2: Produkteigenschaften des Polycaprolactams**

| Beispiele | Extraktwasserein-                          | RV   | CEG | AEG | ExG [%] |
|-----------|--|------|-----|-----|---------|
| V1        | ---  | 2.21 | 66  | 54  | 10.23   |
| 1         | Verfahrensstufe 3                          | 2.22 | 59  | 51  | 10.10   |
| V2        | ---  | 1.79 | 95  | 77  | 10.50   |
| 2.1       | ACN/EW-Eduktvorlage                        | 1.81 | 93  | 76  | 10.53   |
| 2.2       | ACN/EW-Eduktvorlage<br>& Verfahrensstufe 3 | 1.80 | 80  | 91  | 10.83   |
| 2.3       | ACN/EW-Eduktvorlage<br>& Verfahrensstufe 3 | 1.81 | 85  | 87  | 10.60   |

<sup>6</sup> ExG: Extraktgehalt in Gew.-%.

5

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verwendung von wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, die bei der Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser  
10 anfallen, zur Herstellung von Polyamiden durch direkte Umsetzung mit Aminonitrilen.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit wäßrigen Monomer- und Oligomer-Extrakten, die bei der  
15 Herstellung von Polyamiden während der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen.
3. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:  
20
  - (1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit einem wäßrigen Medium bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,  
25
  - (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus  
30 erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

- (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die ein wäßriges Medium enthält, bei einer Temperatur von 90 bis 370°C, und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird, wobei in Stufe 1 und/oder 3 als wäßriges Medium wäßrige Monomer- und Oligomer-Extrakte, die bei der Herstellung von Polyamiden bei der Extraktion des Polymerisats mit Wasser anfallen, und sonst Wasser eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, das zusätzlich oder anstelle der Stufe 3 folgende Stufe umfaßt:
- (4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, wobei in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 Metalloxid-Katalysatoren als Festbett eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Titandioxid als Katalysator eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei in Stufe 3 die gasförmige oder flüssige Phase, die das wäßrige Medium enthält, in einer Menge von 50 bis 1500 ml Wasser pro 1 kg erste flüssige oder erste feste Phase oder Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei die Stufen 1 bis 3, 1, 2 und 4

oder 1 bis 4 kontinuierlich durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei als Aminonitril ein  $\omega$ -Aminoalkylnitril mit einem Alkylrest ( $-\text{CH}_2-$ ) von 4 bis 12 C-Atomen oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen umgesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, wobei folgendes Gemisch eingesetzt wird:
- |          |                  |  |
|----------|------------------|--|
| von 50   | bis 99,99 Gew.-% | 6-Aminocapronitril,  |
| von 0,01 | bis 50 Gew.-%    | mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$ - $\alpha$ , $\omega$ -Dicarbonsäuren, aromatischen $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$ -Dicarbonsäuren und $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkandicarbonsäuren, |
| von 0    | bis 50 Gew.-%    | eines $\alpha$ , $\omega$ -Diamins mit 4 - 10 Kohlenstoffatomen,   |
| von 0    | bis 50 Gew.-%    | eines $\alpha$ , $\omega$ - $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Dinitrils sowie  |
| von 0    | bis 50 Gew.-%    | einer $\alpha$ , $\omega$ - $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,  |
| von 0    | bis 10 Gew.-%    | mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,  |

wobei die Summe der einzelnen Gew.-%-Angaben 100 % beträgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No  
PCT/EP 99/00653

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G69/04 C08G69/16 C08G69/18 C08G69/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 702 047 A (BASF AG) 20 March 1996<br>see page 3, line 25-29<br>-----          | 1,2                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1999

Date of mailing of the international search report

09/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00653

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0702047 A                              | 20-03-1996          | DE 4430480 A               | 29-02-1996          |
|   |                     | AT 174360 T                | 15-12-1998          |
|   |                     | CA 2156954 A               | 28-02-1996          |
|   |                     | CN 1136572 A               | 27-11-1996          |
|   |                     | DE 59504475 D              | 21-01-1999          |
|   |                     | ES 2124939 T               | 16-02-1999          |
|   |                     | JP 8073588 A               | 19-03-1996          |
|   |                     | SG 50649 A                 | 20-07-1998          |
|   |                     | US 5596070 A               | 21-01-1997          |
| <hr/>                                     |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00653

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G69/04 C08G69/16 C08G69/18 C08G69/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A                      | EP 0 702 047 A (BASF AG) 20. März 1996<br>siehe Seite 3, Zeile 25-29<br>-----                      | 1,2                |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00653

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0702047 A                                       | 20-03-1996                    | DE 4430480 A                      | 29-02-1996                    |
|  |                               | AT 174360 T                       | 15-12-1998                    |
|  |                               | CA 2156954 A                      | 28-02-1996                    |
|  |                               | CN 1136572 A                      | 27-11-1996                    |
|  |                               | DE 59504475 D                     | 21-01-1999                    |
|  |                               | ES 2124939 T                      | 16-02-1999                    |
|  |                               | JP 8073588 A                      | 19-03-1996                    |
|  |                               | SG 50649 A                        | 20-07-1998                    |
|  |                               | US 5596070 A                      | 21-01-1997                    |
| -----  |                               |                                   |                               |

THIS PAGE BLANK (USPTO)